

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 545 043 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92117518.8**

(51) Int. Cl.⁵: **D21H 11/14**, G03C 1/775

(22) Anmeldetag: **14.10.92**

(30) Priorität: **29.11.91 DE 4139251**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.06.93 Patentblatt 93/23

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE**

(71) Anmelder: **Felix Schoeller jr. Papierfabrik
GmbH & Co. KG
Burg Gretesch
W-4500 Osnabrück(DE)**

(72) Erfinder: **Kerkhoff, Alois, Dr. Dipl.-Chem.
Eibenweg 9
W-4516 Bissendorf 2(DE)**
Erfinder: **Siegers, Harald, Dr. Dipl.-Chem.
Buchenbrink 4
W-4500 Osnabrück(DE)**

(74) Vertreter: **Rücker, Wolfgang, Dipl.-Chem.
Patentanwalt et al
Bergiusstrasse 2b
W-3000 Hannover 51 (DE)**

(54) **Basispapier für fotografische Schichtträger.**

(57) Das Basispapier für fotografische Schichtträger ist dadurch gekennzeichnet, daß der Papierkern aus einem Faserstoff besteht, der 5 bis 100 % Recycling-Papierstoff enthält. Der Faserstoff enthält einen Fotozellstoff und/oder Standardzellstoff. Der Papierkern kann geleimt und weißpigmentiert sein und außerdem kann das Basispapier oberflächengeleimt sein.

EP 0 545 043 A1

Die Erfindung betrifft ein Basispapier für fotografische Schichtträger.

Als Rohpapier für die Herstellung fotografischer Schichtträger wird ein naßfestes, dimensionsstabiles Papier gefertigt, das frei von fotochemischen und mechanischen Verunreinigungen sein muß. Die Innenleimung dem Papiers muß stets so ausgerichtet sein, daß sie der quellenden Wirkung bei der wäßrigen Nachbehandlung entgegenwirkt.

Eine Harzbeschichtung verhindert zusätzlich, daß beim Entwickeln Chemikalien und wasser in das Rohpapier eindringen.

Als Faserstoff für das Rohpapier werden daher bis jetzt immer nur spezielle Zellstoffe, sog. Fotozellstoffe benutzt, die einen besonderen Reinheitsgrad aufweisen. Hierbei handelt es sich um gebleichte Sulfat- oder Sulfat-Zellstoffe aus Nadel und Laubhölzern. Das in der Regel für diese Zellstoffe verwendete Bleichverfahren ist das umweltbelastende Chlor-Bleichverfahren. In den letzten Jahren vollzieht sich im Bereich der Bleiche ein technologischer Wandel zu "umweltfreundlichen" Bleichmitteln. So ist z. B. in der japanischen Offenlegungsschrift J 63-303 191 ein fotografischer Schichtträger beschrieben, zu dessen Herstellung ein sauerstoffgebleichter Zellstoff verwendet wird.

Das Bestreben, die natürlichen Rohstoffressourcen zu schonen und umweltfreundlichere Herstellungsverfahren anzuwenden, soll auch auf andere Bereiche ausgedehnt werden.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Basispapier für fotografische Schichtträger vorzuschlagen, das nicht nur allen für fotografische Basispapiere üblichen Anforderungen, wie z. B. Glätte, Oberfläche nach der Verarbeitung in fotografischen Bädern, Steifigkeit, Spaltfestigkeit, fotochemische Neutralität gegenüber lichtempfindlichen Emulsionen, sondern auch aus ökologischen Gründen der in der Öffentlichkeit bestehenden Forderung nach einer besseren Rohstoffausnutzung und einer umweltfreundlicheren Produktionsgestaltung gerecht wird.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß für die Herstellung des Basispapiers ein Faserstoff verwendet wird, der zwischen 5 und 100 % Recycling-Papierstoff enthält.

Das Basispapier kann also vollständig aus Recycling-Papierstoff bestehen, aber auch aus einem Gemisch von Recycling-Papierstoff mit Standardzellstoff oder Fotozellstoff.

Mit dem Begriff Recycling-Papierstoff wird ein Papierstoff bezeichnet, welcher aus Altpapier durch geeignete und bekannte Stoffaufbereitungsverfahren erzeugt wird.

Die eingesetzten Altpapiere werden nach Sortengruppen sowie innerhalb der Sortengruppen gekennzeichnet und klassifiziert (Altpapier-Liste der Deutschen Standardsorten und ihre Qualitäten, Verband Deutscher Papierfabriken, gültig ab 1.1.89).

In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung kann der Papierkern auch einen Foto- und/oder Standardzellstoff enthalten.

Unter dem Begriff Fotozellstoff ist ein Zellstoff gemeint, der sich für die Fotopapierhersteller hinsichtlich mechanischer und fotochemischer Verunreinigungen qualifiziert hat, d.h. daß das Schmutzpartikel-Niveau $1,7 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ und das Niveau der für die fotografischen Emulsionen schädlichen Eisen- und Kupfer-Verunreinigungen 30 Punkte/kg Zellstoff nicht überschreiten darf.

Bei einem sog. Standard-Zellstoff liegen die entsprechenden Werte etwas höher, dürfen jedoch die Grenze $3,5 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ und 50 Punkte/kg Zellstoff nicht überschreiten.

Der Papierkern kann unter Verwendung von dimerisierten Alkylketenen im neutralen pH-Bereich gemeinsam mit kationischen Harzen, wie z.B. kationisches Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrinharz, kationische Polyacrylamide, kationische Stärken oder Polyethylenimine, geleimt werden (Neutralleimung). Es können Alkylketendimere mit unterschiedlich langen Alkylketten verwendet werden. Ein besonders bevorzugtes dimerisiertes Alkylketen besteht zu wenigstens 50 % aus Behenylketen oder einem anderen Alkylketen mit mehr als 18 C-Atomen im Alkylrest. Der Kohlenwasserstoffrest des Ketens kann auch Ringstrukturen oder C=C-Doppelbindungen enthalten.

Für die Neutralleimung können auch andere reaktive Leimungsmittel, wie z. B. epoxidierte Fettsäureamide, Fettsäureanhydride oder ein Alkylbernsteinsäureanhydrid, verwendet werden.

In einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird der Papierkern unter Verwendung von nichtreaktiven Leimungsmitteln wie höheren Fettsäuren oder Fettsäuresalzen in einem sauren pH-Bereich von 3,5 bis 5 gemeinsam mit mehrwertigen Metallionen in Form eines Salzes wie Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid oder Natriumaluminat geleimt (saure Leimung). Die Fettsäuren können gesättigt oder ungesättigt sein. Sie enthalten 14 bis 20 C-Atome und sind z. B. Palmitinsäure, Stearinsäure oder Ölsäure. Bevorzugt wird Stearinsäure sowie deren Salze, z. B. Natriumstearat.

In weiteren Ausführungsformen der Erfindung sind zwei oder mehr hydrophobierende Leimungsmittel im Papier enthalten. Dabei können reaktive Leimungsmittel mit nichtreaktiven Leimungsmitteln kombiniert werden. Eine bevorzugte Kombination ist beispielsweise eine Kombination aus Alkylketendimer und Fettsäure, aber auch eine Kombination aus epoxidiertem Fettsäureamid und Fettsäure ist im Rahmen der

Erfindung möglich.

Erfindungsgemäß hergestellte Basispapiere können alle sonst noch üblichen Zusatzstoffe wie Weißpigmente, Farbstoffe, Farbpigmente, Füllstoffe und andere Hilfsmittel enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist der Papierkern neben einer Innenleimung zusätzlich mit einer Oberflächenleimung versehen, die z. B. aus einem Stärke- oder Polyvinylalkoholstrich besteht, der aus wäßriger Lösung mit einem bekannten Auftragsverfahren auf die Papierbahn aufgebracht wird. Die Auftragsmenge beträgt 0,5 bis 10 g/m², vorzugsweise 1 bis 4,5 g/m².

Der erfindungsgemäße Papierkern kann dann auf mindestens einer Seite mit einer Kunstharzschicht beschichtet werden.

In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung ist der erfindungsgemäße Papierkern mit einer Kunstharzschicht überzogen, die durch UV- bzw. Elektronenstrahlen gehärtet wird. Der mittels strahlen verfestigte Überzug enthält neben dem Bindemittel vorzugsweise Pigment und hat ein Flächengewicht von 5 bis 40 g/m². Das Bindemittel besteht im wesentlichen aus solchen Stoffen, die c-c-Doppelbindungen enthalten. Bevorzugte Pigmente sind Weißpigmente wie TiO₂, BaSO₄, ZnO, CaCO₃ und auch Farbpigmente.

Die auf den Papierkern von mindestens einer Seite aufgebrachte Kunstharzschicht kann auch in wäßriger Dispersion aufgetragen werden. Als Bindemittel können natürliche oder synthetische Polymerverbindungen verwendet werden. Zusätzlich zu dem Bindemittel kann die Schicht noch andere Zusatzstoffe wie Weißpigmente, Farbstoffe, Härtungsmittel u.ä. enthalten.

Der erfindungsgemäße Papierkern kann von mindestens einer Seite auch mit einer Kunstharzschicht versehen werden, die mittels Extrusionsbeschichtung aufgetragen wird. Die hierfür verwendeten thermoplastischen Harze sind vorzugsweise Polyolefine, insbesondere Polyethylen (HDPE, LDPE), Ethylen/ α -Olefin-Copolymere (LLDPE) oder Polypropylen. Der Polyolefinüberzug kann ein lichtreflektierendes weißpigment sowie ggf. Farbpigmente, optische Aufheller, Antistatika, Dispergierhilfsmittel und andere Zusätze enthalten. Die Auftragsmenge des Überzugs beträgt 5 bis 50 g/m². Bevorzugte Pigmente sind Titandioxide vom Rutil- oder Anatas-Typ, die in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-% eingesetzt werden.

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, daß die unter Verwendung von Recycling-Papierstoff hergestellten fotografischen Basispapiere bezüglich der geforderten Eigenschaften, wie z. B. Oberflächenqualität, Kanteneindringen fotografischer Flüssigkeiten oder fotochemische Neutralität, mit fotografischen Basispapieren, die unter Verwendung von Fotozellstoffen hergestellt werden, vergleichbar sind.

Die Erfindung wird an Hand der nachfolgenden Beispiele erläutert.

Außer den in Beispiel 1 beschriebenen Altpapiersorten wurden für den Recycling-Papierstoff auch andere Sorten untersucht und ebenfalls als einsetzbar befunden.

Beispiel 1

Eine Faserstoffmischung entsprechend Tabelle 1 wurde bei einer Stoffdichte von 4 % bis zu einem Mahlgrad von 35 ° SR gemahlen. Der Faserstoff suspension wurden dann neutrale Leimungsmittel

(Dickstoff: 2,5 % TiO₂, 0,057 % Weißtöner, 1,5 % anionische Stärke
Dünnstoff; 0,7 % Polyamid/Polyamin-Epichlorhydrinharz,
0,5 % Alkylketendimer
0,11 % epoxidiertes Fettsäureamid)

zugesetzt und aus der auf etwa 1,2 Gew.-% verdünnten Suspension in bekannter Weise ca. 170 g/m² schwere Basispapiere gefertigt. Die Papiere wurden in gleichfalls bekannter Weise mit einer Lösung oberflächengeleimt, die 4,4 Gew.-% oxydierte Stärke, 0,03 % Weißtöner und 21 g/l NaCl enthielt.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Faserstoffmischung in Gew.-%

Faserstoffart	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
Laubholz-Sulfatzellstoff (Fotozellstoff)	70	70	70	70		30
Laubholz-Sulfatzellstoff (Standard)					70	40
Recycling-Papierstoff a	30					
b		30				
c			30			
d				30	30	30

- a: Zellstoffumschläge (eigener Abfall)
 b: Eigene Abfälle + Büropapier (Sorte J 19))
 c: Holzfreie weiße Sortierware (Sorte R 12) und holzfreies weißes Büropapier (Sorte K 22)
 d: Multidruck (holzfreies, bedrucktes, gestrichenes Altpapier, Sorte K 02)

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurden ca. 170 g/m² schwere Basispapiere hergestellt.

Die Zusammensetzung der Faserstoffmischung ist in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Zusammensetzung der Faserstoffmischung in Gew.-%			
Faserstoffart	2.1	2.2	2.3
Laubholz-Sulfatzellstoff (Fotozellstoff)	90	50	-
Recycling-Papierstoff d	10	50	100

Beispiel 3

Eine Mischung aus 30 Gew.-% Recycling-Papierstoff Sorte F und 70 Gew.-% Laubholz-Sulfatzellstoff wurde bei einer Stoffdicke von 4 % bis zu einem Mahlgrund von 35° SR gemahlen. Der Zellstoffsuspension wurden dann Leimungsmittel (Dickstoff: 0,04 Gew.-% Weißtöner, 0,35 Gew.-% anion. Polyacrylamid, 1,55 Gew.-% Stearin, 0,8 Gew.-% Alaun, 0,54 Gew.-% kat. Polyacrylamid; Dünnstoff: 0,41 Gew.-% Polyamid/Polyamin-Epichlorhydrinharz) bei pH = 4,5 zugesetzt.

Aus der auf etwa 1,2 Gew.-% verdünnten Suspension wurde in bekannter Weise ein ca. 170 g/m² schweres Basispapier gefertigt. Das Papier wurde in gleichfalls bekannter Weise mit einer Lösung oberflächengeleimt, die 3,45 Gew.-% Polyvinylalkohol, 4 Gew.-% CaCl₂ x 2 H₂O und 0,53 Gew.-% Weißtöner enthielt.

Vergleichsbeispiel 1

Eine Mischung aus 100 Gew.-%. Laubholz-Sulfatzellstoff (Fotozellstoff) wurde bei einer Stoffdichte von 4 % bis zu einem Mahlgrad von 35° SR gemahlen. Der Zellstoffsuspension wurden dann neutrale
5 Leimungsmittel wie im Beispiel 1 zugesetzt und
ca. 170 g/m² schwere Basispapiere hergestellt.
Analog Beispiel 1 wurden die Papiere oberflächengeleimt.

Vergleichsbeispiel 2

10 Einer Zellstoffsuspension gemäß vergleichsbeispiel 1 wurden Leimungsmittel wie im Beispiel 3 zugesetzt und ca. 170 g/m² schwere Basispapiere hergestellt.

Von den entsprechend den Beispielen und Vergleichsbeispielen gefertigten Papierproben wurde jeweils ein Teil unbeschichtet belassen und geprüft, ein anderer Teil wurde beidseitig in bekannter Weise mit
15 Polyethylen beschichtet und in dieser Form einer Prüfung unterzogen. Im Rahmen der Erfindung wurden die nachstehend aufgeführten Prüfverfahren zur Bewertung herangezogen.

Oberflächenzahl (OZ)

20 Die Prüfung erfolgte an unbeschichteten Papierproben nach der in DE-OS 34 26 782 beschriebenen Prüfmethode.

Je höher die Oberflächenzahl, um so schlechter ist die Oberflächenqualität. Die für die unter Verwendung von Fotozellstoffen hergestellten Basispapiere üblichen Oberflächenzahlen liegen bei Neutralleimung im Bereich von 140 - 190 und bei saurer Leimung im Bereich von 90 - 150.

Kanteneindringen von Entwickler (KE)

Die mit Polyethylen beschichteten Papierproben wurden beschnitten und in der erforderlichen Mustergröße für 14 Minuten in ein handelsübliches Color-Entwicklerbad (T - 30° C) getaucht. Nach Zwischenwässerung, Behandlung mit handelsüblicher Fixierlösung und anschließender Wässerung wurden die Muster
30 getrocknet und mit einer Meßlupe die Eindringtiefe (in mm) der Entwicklerlösung an der Schnittkante gemessen. Die Zone des Entwicklereindringens ist als mehr oder weniger bräunlich verfärbter Randstreifen im Durchlicht zu erkennen. Die Zahlenangaben in den nachfolgenden Tabellen sind Mittelwerte aus Jeweils 6 Einzelmessungen.

35 Der für die auf herkömmliche Weise hergestellten Basispapiere übliche Wert des Kanteneindringens darf 0,5 mm nicht überschreiten.

Gefügefestigkeit

40 Die Gefügefestigkeit (innere Festigkeit) wurde nach TAPPI RC 308 mit einem Scott Bond Spaltfestigkeitsprüfer (Internal Bond Impact Tester Model B) bestimmt. Die Zahlenangaben in den nachfolgenden Tabellen sind jeweils Mittelwerte aus 5 Einzelmessungen.

Die für die auf herkömmliche Weise hergestellten Basispapiere üblichen Werte der Gefügefestigkeit liegen bei Neutralleimung im Bereich von 150 bis 300 fl.lb/sq.in und bei saurer Leimung im Bereich 110 bis 150
45 fl.lb/sq.in. Je höher der Wert, um so größer ist die innere Festigkeit des Papiers.

Fotochemische Eigenschaften

Zur Prüfung der fotochemischen Eigenschaften wurden 4 verschiedene fotografische Emulsionen
50 herangezogen, die unterschiedliche Lichtempfindlichkeiten aufweisen. Eine solche Emulsion ist beispielsweise in EP-OS 0023668 beschrieben.

Hierfür wird auf das Basispapier die Testemulsion mit Hilfe einer Gießmaschine aufgetragen und getrocknet. Danach wird das beschichtete Muster zu einem mittleren Grauton belichtet, entwickelt und fixiert. Die Beurteilung mit Noten (1 - 6) erfolgt visuell auf Grund eines Vergleiches mit einer Vorlage, wobei
55 die Note 1 für "sehr gut" und die Note 6 für "schlecht" steht.

Die Ergebnisse aller beschriebenen Prüfungen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Wie aus den Tabellen ersichtlich, liegen die Prüfergebnisse der unter Verwendung von Recycling-Papierstoff hergestellten Basispapiere in dem für herkömmliche, unter Verwendung von Fotozellstoffen hergestellten

Basispapiere üblichen Bereich.

Tabelle 3 An den Beispielen 1 bis 3 erhaltenen Prüfergebnisse

Beispiel	Oberflächenzahl OZ	Gefügefestigkeit SC.B(fl.lb/sq.in)	Kanteneindringen KE (mm)	Fotochemische Eigenschaften Emulsionen			
				1	2	3	4
1.1 1)	180	169	0,18	5	4	2	3
1.2	189	142	0,21	4	3,5	2	3
1.3	181	135	0,17	3,5	3,5	2	3
1.4	167	163	0,22	3	3,5	2	3
1.5	153	162	0,22	4	3,5	2	3
1.6	155	165	0,21	4	3,5	2	3
2.1 1)	155	154	0,22	4	3	2	3
2.2	150	173	0,22	4	4	3	3
2.3	166	175	0,25	4	4	3	3
3 2)	112	120	0,42	4	4	3	3

- 1 : BS - Klimatest (Note 1 bis 6)
 2 : Chlorsilbertest (Note 1 bis 6)
 3 : Brovira Extrahart (Note 1 bis 6)
 4 : IM
- 1) Neutralleimung
 2) saure Leimung

Tabelle 4 An den Vergleichsbeispielen 1 und 2 erhaltene Prüfergebnisse

Beispiel	Oberflächenzahl OZ	Gefügefestigkeit Sc.B(fl.lb/sq.in)	Kanteneindrängen KE (mm)	Fotochemische Eigen- schaften *) Emulsionen *)			
				1	2	3	4
V1 1)	163	165	0,3	3-4	5	3	3
V2 2)	110	120	0,4 - 0,5	4	4	3	3

*) s. Tabelle 3

- 1) Neutralleimung
2) saure Leimung

Patentansprüche

1. Basispapier für fotografische Schichtträger, **dadurch gekennzeichnet**, daß es aus einem Papierkern besteht, dessen Faserstoff zwischen 5 und 100 % Recycling-Papierstoff enthält.

2. Basispapier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Faserstoff außer Recycling-Papierstoff einen Fotozellstoff und/oder Standardzellstoff enthält.
3. Basispapier nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Papierkern neutral geleimt ist.
4. Basispapier nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Papierkern sauer geleimt ist.
5. Basispapier nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Papierkern ein reaktives und nichtreaktives Leimungsmittel enthält.
6. Basispapier nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Papierkern ein Weißpigment enthält.
7. Basispapier nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Papierkern oberflächengeleimt ist.
8. Basispapier nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Papierkern von mindestens einer Seite mit einer Kunstharzschicht versehen ist.
9. Basispapier nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunstharzschicht strahlengehärtet ist.
10. Basispapier nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunstharzschicht eine durch Extrusionsbeschichtung aufgetragene Schicht ist.
11. Basispapier nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunstharzschicht aus wäßriger Dispersion aufgetragen ist.
12. Basispapier nach Anspruch 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunstharzschicht ein Weißpigment enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 7518

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	DE-A-3 044 781 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) * Seite 8, Absatz 2; Anspruch 6 * ---	1	D21H11/14 G03C1/775
Y	Dialog Information Services, File 240, PAPERCHEM, A.N. 63-06180; Hongo et al. "Paper for electrophotographic copying" JP-A-3220398 (27-09-1991) * Zusammenfassung * ---	1	
A	JOURNAL OF APPLIED PHOTOGRAPHIC ENGINEERING Bd. 7, Nr. 4, August 1981, ROCHESTER US Seiten 117 - 120 WOODWARD 'The evolution of photographic base papers' ---	1-12	
A	US-A-4 994 147 (FOLEY ET AL.) * das ganze Dokument * ---	3,5-12	
A	EP-A-0 362 823 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) * Anspruch 4 * -----	4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			G03C D21H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16 FEBRUAR 1993	Prüfer SONGY Odile
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	